



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>B29D 11/00, G02B 1/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 98/45108</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 15 octobre 1998 (15.10.98)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR98/00621 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 26 mars 1998 (26.03.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 97/04427 10 avril 1997 (10.04.97) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147, rue de Paris, F-94227 Charenton Cedex (FR). <b>(71)(72) Déposant et inventeur:</b> KOIKE, Yasuhiro [JP/JP]; 534-23, Ichigao-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 225 (JP). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> CABEZA, Stéphane [FR/FR]; 88 bis, avenue Aubert, F-94300 Vincennes (FR). GRAND-CLEMENT, Didier [FR/FR]; 9, avenue du Château, F-94300 Vincennes (FR). <b>(74) Mandataire:</b> BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> TRANSPARENT ARTICLE WITH RADIAL REFRACTIVE INDEX GRADIENT AND PROCESS FOR ITS MANUFACTURE		
<b>(54) Titre:</b> ARTICLE TRANSPARENT A GRADIENT D'INDICE DE REFRACTION RADIAL ET SON PROCEDE DE FABRICATION		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention proposes a transparent article with a radial refractive index gradient comprising a matrix of a first transparent polymer material with a first refractive index <math>n_1</math>, as well as a first Abbe number <math>\nu_1</math>. A second transparent polymer material is diffused into the first polymer material to obtain the radial index gradient. The second material comprises a second refractive index <math>n_2</math>, different from the first refractive index, as well as a second Abbe number <math>\nu_2</math>. The invention is characterized in that it further comprises an effective quantity of a modification agent of the Abbe number, which lowers by at least 10 %, preferably 15 %, or better 20 % the value of the Abbe number of whichever of the first or second polymer materials has the lower refractive index. The application of the invention is the manufacture of contact lenses.</p>		
<b>(57) Abrégé</b>		
<p>L'article transparent à gradient d'indice radial, selon l'invention, comprend une matrice en un premier matériau polymère transparent ayant un premier indice de réfraction <math>n_1</math> et un premier nombre d'Abbe <math>\nu_1</math>, un second matériau polymère transparent diffusé dans le premier matériau polymère pour réaliser le gradient d'indice radial et ayant un second indice de réfraction <math>n_2</math> différent du premier indice de réfraction et un second nombre d'Abbe <math>\nu_2</math>, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une quantité effective d'un agent de modification du nombre d'Abbe qui abaisse d'au moins 10 %, de préférence d'au moins 15 %, et mieux d'au moins 20 %, la valeur du nombre d'Abbe de celui du premier ou du second matériau polymère ayant l'indice de réfraction de plus faible valeur. Application à la fabrication de lentilles optiques.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

## Article transparent à gradient d'indice de réfraction radial et son procédé de fabrication.

La présente invention concerne de manière générale des articles transparents à gradient d'indice de réfraction radial (GRIN) tels que par exemple des lentilles optiques et des fibres optiques, et plus particulièrement de tels articles transparents présentant une faible  
5 aberration chromatique.

Un article optique se caractérise par sa géométrie, son épaisseur et son indice de réfraction; ce dernier est souvent homogène. Un gradient d'indice de réfraction dans un matériau optique offre un degré  
10 supplémentaire de liberté quant à l'utilisation de l'article. En effet, le gradient d'indice permet de faire varier le chemin optique des rayons indépendamment de la géométrie de l'article.

On distingue généralement quatre types de gradients d'indice de réfraction, chacun dépendant de la symétrie présente dans l'article :

- le gradient d'indice axial : l'indice varie suivant une direction  
15 axiale donnée de l'article; il est homogène dans tout plan perpendiculaire à cette direction;

- le gradient d'indice radial : l'indice varie suivant la distance à un axe donné; il est homogène sur toute surface cylindrique de rayon  
20 donné et de même axe que le gradient. Si l'indice décroît du centre de l'article vers la périphérie (GRIN positif), on obtient un effet positif de lentille (convergence). Inversement, si l'indice croît du centre de l'article vers la périphérie (GRIN négatif), on obtient un effet négatif de lentille (divergence);

- le gradient d'indice sphérique : l'indice varie suivant la distance  
25 à un point donné; les surfaces d'iso-indice sont sphériques;

- l'indice invariant dans un déplacement en translation, c'est-à-dire que l'indice varie dans une surface plane perpendiculaire à une direction axiale définie de l'article.

On a démontré une équivalence optique entre une lentille plan-  
30 convexe (ou plan-concave) à indice homogène et une lentille à gradient d'indice parabolique radial dont l'indice décroît du centre vers le bord (ou du bord vers le centre).

La réalisation d'articles optiques à gradient d'indice de réfraction a notamment pour objectif de concevoir des systèmes optiques plus simples de performance égale à celle obtenue avec des systèmes constitués d'éléments optiques à indice homogène. Une telle réalisation permet de fabriquer par exemple des systèmes optiques à multiples éléments dont le nombre serait ainsi réduit, ou bien de réaliser des verres ou des lentilles de correction de moindre épaisseur et/ou de géométrie plus simple.

En outre, les articles optiques à gradient d'indice radial ou sphérique offrent de nombreuses applications en opto-électronique ou dans les télécommunications, lorsque la distribution d'indice est quasi parabolique ou parabolique. On obtient des propriétés de focalisation de la lumière à très courte distance, très recherchée dans les photocopieurs, les lecteurs de disques laser ou les fibres optiques.

Des lentilles à gradient d'indice et leurs procédés de fabrication sont décrits, entre autres, dans les documents EP-0407294, EP-0504011 et FR-9502266.

Un procédé de fabrication de fibres optiques à gradient d'indice radial est décrit dans l'article de Oksuka Koike (Applied Optics, 24 (24), pages 4316 à 4320 (1985)).

Dans ce qui suit, on se concentrera particulièrement sur des articles ayant un gradient d'indice obtenu par diffusion radiale d'un monomère précurseur d'un polymère 2 (indice de réfraction  $n_2$ , nombre d'Abbe  $v_2$ ) dans une matrice polymère 1 (indice de réfraction  $n_1$ , nombre d'Abbe  $v_1$ ).

Le chromatisme d'un article transparent est non seulement lié à la géométrie de l'article, mais également au fait que l'indice de réfraction d'un matériau transparent est variable en fonction de la longueur d'onde de la lumière qui le traverse.

De façon générale, l'indice de réfraction  $n$  d'un matériau transparent augmente lorsque la longueur d'onde de la lumière décroît, c'est-à-dire que l'indice de réfraction du matériau est plus élevé pour le bleu que pour le rouge.

D'une manière générale, la mesure des propriétés de dispersion de

la lumière d'une lentille mince homogène satisfait à l'équation :

$$(1) \quad \frac{\delta f}{f} + \frac{\delta n}{n-1} = 0$$

5

où  $f$  est la distance focale,

$n$  est l'indice de réfraction, et

$\delta n$  la différence de l'indice de réfraction entre 2 longueurs d'onde de la lumière.

10

Le terme  $\frac{\delta n}{n-1}$  est appelé le facteur de dispersion et est lié à

l'inverse du nombre d'Abbe  $v_D$ .

Classiquement, ce nombre d'Abbe est évalué en utilisant l'indice de réfraction du matériau pour différentes longueurs d'onde, par

15

$$\frac{1}{v_D} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}, \text{ où}$$

20

$n_F$  est l'indice de réfraction du matériau pour une lumière de longueur d'onde  $\lambda = 486 \text{ nm}$  (bleu),

$n_C$  est l'indice de réfraction du matériau pour une lumière de longueur d'onde  $\lambda = 656 \text{ nm}$  (rouge), et

25

$n_D$  est l'indice de réfraction du matériau pour la raie D du sodium.

D'autre part, la puissance d'un article transparent à gradient d'indice dépend en partie de la forme géométrique de l'article comme dans un verre homogène ( $P_H$ ) et en partie du gradient d'indice ( $P_{GRIN}$ ), c'est-à-dire

30

$$P_{\text{total}} = P_H + P_{GRIN}$$

On peut donc définir un nombre d'Abbe caractérisant le chromatisme de la puissance liée au gradient d'indice et le chromatisme total de l'article est la somme des deux contributions :

$$\text{chromatisme axial} = \frac{P_H}{v_D} + \frac{P_{GRIN}}{v_{GRIN}}$$

5

L'aberration chromatique paraxiale longitudinale (PAC) d'une lentille est définie par la relation :

10

$$(2) \quad PAC = \frac{h^2}{u'} \left( \frac{P_H}{v_A} + \frac{P_{GRIN}}{v_{GRIN}} \right)$$

où

h est la hauteur du rayon paraxial marginal,

u' est l'angle de sortie du rayon paraxial,

15

$P_H$  est la puissance d'une lentille d'indice de réfraction  $n_{DA}$ ,

$n_{DA}$  est l'indice de réfraction pour la raie D au centre de la lentille,

$v_A$  est le nombre d'Abbe de la lentille d'indice de réfraction  $n_{DA}$ ,

$P_{GRIN}$  est la puissance liée au gradient d'indice de la lentille, et

20

$v_{GRIN}$  le nombre d'Abbe de la lentille à gradient d'indice.

De la relation (2), il résulte que si l'on diminue la valeur du facteur  $\frac{P_{GRIN}}{v_{GRIN}}$ , on abaisse la valeur de PAC.

$v_{GRIN}$

25

Dans le cas d'une lentille à gradient d'indice radial de type quasi parabolique, l'indice de réfraction en fonction du rayon r de la lentille peut être exprimé par un polynôme :

$$n_{\lambda}(r) = n_{1\lambda} + N_{1\lambda} r^2 + N_{2\lambda} r^4 + \dots$$

où r est le rayon de la lentille,

30

$n_{\lambda}(r)$  est l'indice de réfraction en fonction du rayon pour une longueur d'onde particulière,

$n_{1\lambda}$  est l'indice de réfraction pour  $r = 0$ , c'est-à-dire sur l'axe optique de la lentille.

Pour des raisons de simplification, on considère que  $n_{1\lambda}$  est l'indice de réfraction à la longueur d'onde particulière du polymère

transparent constituant la matrice, c'est-à-dire  $n_{1\lambda} = n_{DA}$  dans la formule (2) précédente.

$N_{i\lambda}$  sont des constantes qui décrivent le gradient d'indice pour une longueur d'onde particulière.

5 Dans le cas de rayons paraxiaux, c'est-à-dire faisant un angle faible, généralement  $\leq 15^\circ$ , par rapport à l'axe de la lentille, on peut, par approximation, considérer le gradient d'indice comme parabolique et exprimer l'indice de réfraction en fonction du rayon, par la relation :

10 (3)  $N_\lambda(r) = N_{1\lambda} + N_{1\lambda} r^2$  .

c'est-à-dire pour la raie F  $n_F(r) = n_{1F} + N_{1F} r^2$  (3')

pour la raie C  $n_C(r) = n_{1C} + N_{1C} r^2$  (3'')

pour la raie D  $n_D(r) = n_{1D} + N_{1D} r^2$  (3''')

15 Dans le domaine paraxial et pour une lentille ayant une épaisseur  $e$ , la puissance du gradient d'indice est exprimée par la relation :

(4)  $P_{GRIN} = -2 N_{1D} e$ .

20 A partir des relations (1) et (4), on en déduit que :

$$\frac{\delta f}{f} = \frac{\delta N_1}{N_{1D}} = \frac{N_{1F} - N_{1C}}{N_{1D}} = \frac{1}{V_{GRIN}} \quad (5)$$

25 où  $N_{1F}$ ,  $N_{1C}$  et  $N_{1D}$  sont les facteurs constants de  $r^2$  dans les équations 3', 3'' et 3'''.

On en déduit le nombre d'Abbe GRIN en combinant les relations (3), (3'), (3''), (3''') et l'équation (5), et en admettant que la concentration en matériau 2 (matériau diffusé dans le matériau 1 de la matrice) est 100% au rayon maximal, c'est-à-dire à l'extrémité radiale de la lentille, le nombre d'Abbe du gradient d'indice peut être exprimé par la relation :

$$(6) \quad v_{GRIN} = \frac{(n_{2D} - n_{1D}) v_1 v_2}{(n_{2D} - 1) v_1 - (n_{1D} - 1) v_2}$$

5 où  $n_{1D}$  est l'indice de réfraction du matériau 1 pour la raie D du sodium, et  $v_1$  est le nombre d'Abbe de ce matériau 1,

$n_{2D}$  est l'indice de réfraction du matériau 2 pour la raie D du sodium, et  $v_2$  est le nombre d'Abbe du matériau 2.

10 Comme indiqué précédemment, pour diminuer la valeur du chromatisme due à la contribution du gradient d'indice GRIN

(relation (2)), on cherche à réduire la valeur du facteur  $\frac{P_{GRIN}}{v_{GRIN}}$

15 et donc à accroître la valeur du nombre d'Abbe  $v_{GRIN}$  du gradient d'indice.

$v_{GRIN}$  est maximal lorsque le facteur

$(n_{2D} - 1) v_1 - (n_{1D} - 1) v_2 \rightarrow 0$ , c'est-à-dire

$$20 \quad (7) \quad v_1 \rightarrow \frac{v_2 (n_{1D} - 1)}{(n_{2D} - 1)}$$

25 En ce qui concerne les propriétés chromatiques d'articles transparents à gradient d'indice, on pourra utilement se référer à l'article "Model for the chromatic properties of gradient-index glass" par Danette P. Ryan-Howard et Duncan T. Moore. Applied Optics/Vol. 24, N° 24/15 Décembre 1985 et au document US-A-5 361 166.

30 Dans le cas d'une lentille à gradient d'indice négatif, c'est-à-dire une lentille dont l'indice de réfraction croît du centre de la lentille à sa périphérie, il faut faire diffuser dans le matériau formant la matrice de la lentille, un matériau d'indice de réfraction plus élevé que le matériau de la matrice. Bien évidemment, pour l'obtention d'un gradient positif, il faut réaliser l'inverse, c'est-à-dire faire diffuser un matériau de bas indice de réfraction dans un matériau de haut indice de réfraction.

35



Les matériaux d'indice de réfraction élevé ont généralement un nombre d'Abbe plus faible que les matériaux d'indice moins élevé.

5 Pour accroître  $v_{\text{GRIN}}$  dans l'équation (7), une première solution consisterait à utiliser des couples de matériaux haut indice et bas indice dans lesquels le matériau de haut indice de réfraction aurait un nombre d'Abbe élevé et le matériau de bas indice aurait un faible nombre d'Abbe.

10 Les matériaux haut indice à nombre d'Abbe élevé sont rares, généralement difficiles à obtenir et coûteux. Il en est de même des matériaux bas indices de faible nombre d'Abbe.

Une autre solution serait de modifier (diminuer) le nombre d'Abbe du matériau de bas indice par l'incorporation d'un agent modificateur sans nuire de façon significative, c'est-à-dire sans augmenter notablement, l'indice de réfraction du matériau bas indice.

15 En général, les matériaux à haut indice de réfraction ont un indice de réfraction  $\geq 1,56$  et les matériaux à bas indice de réfraction un indice de réfraction  $\leq 1,53$ .

20 La présente invention a donc pour but de réaliser un article transparent à gradient d'indice radial ayant une aberration chromatique paraxiale longitudinale réduite.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un tel article.

25 Selon l'invention, on réalise un article transparent à gradient d'indice radial comprenant une matrice en un premier matériau polymère transparent ayant un premier indice de réfraction  $n_1$  et un premier nombre d'Abbe  $v_1$ , un second matériau polymère transparent diffusé dans le premier matériau polymère pour réaliser le gradient d'indice radial et ayant un second indice de réfraction  $n_2$  différent du premier indice et un second nombre d'Abbe  $v_2$ , et une quantité effective d'un agent de modification du nombre d'Abbe qui abaisse d'au moins 10%, de préférence d'au moins 15%, et mieux d'au moins 30 20%, la valeur du nombre d'Abbe de celui du premier ou du second matériau polymère ayant l'indice de réfraction de plus faible valeur.

35 De préférence, l'agent de modification du nombre d'Abbe a un faible nombre d'Abbe et un indice de réfraction aussi faible que

possible afin d'éviter un accroissement notable de l'indice de réfraction du matériau de faible indice.

Comme les matériaux ayant un faible nombre d'Abbe ont en général un indice de réfraction élevé, en pratique, les agents de modification disponibles ayant un nombre d'Abbe égal ou inférieur à 30 ont un indice de réfraction compris entre 1,6 et 1,7.

L'agent de modification du nombre d'Abbe a pour effet une diminution relativement plus élevée du nombre d'Abbe du matériau de plus faible indice de réfraction par rapport à l'accroissement relatif de l'indice de réfraction de ce même matériau.

En général, on peut utiliser jusqu'à 30% en poids, de préférence de 10 à 25% en poids, d'agent de modification du nombre d'Abbe par rapport au poids total du matériau de plus faible indice de réfraction.

Les agents de modification du nombre d'Abbe utiles dans la présente invention sont de deux types, les agents réactifs et les agents non-réactifs.

Les agents réactifs sont des composés qui réagissent avec le ou les composés précurseurs du matériau de plus faible indice de réfraction, cependant que les agents non-réactifs sont des composés, généralement aromatiques, qui ne réagissent pas avec le ou les composés précurseurs du matériau de plus faible indice de réfraction.

Des agents de modification du nombre d'Abbe, selon la présente invention, sont indiqués dans le tableau ci-après.

25	Agent de modification du nombre d'Abbe	Indice de réfraction	Nombre d'Abbe
	<u>Réactif</u>		
	Pentachlorophényl méthacrylate	1,608	22,5
	O-chlorostyrène	1,6018	21
30	p-divinyl benzène	1,615	20
	N-vinyl phtalimide	1,62	24,1
	2-naphtyl méthacrylate	1,6298	24
	1-naphtyl carbinyl méthacrylate	1,63	25
	Fluorényl méthacrylate	1,6319	23,1

	Vinyl thiophène	1,6376	29
	1-naphtyl méthacrylate	1,6411	20,5
	Diméthacrylate de plomb	1,645	28
	Vinyl naphtalène	1,6818	20,9
5	Vinyl carbazole	1,683	18,8

Non réactif

	Dibenzofuranne	-	-
	Benzalacétophénone	-	-
10	Naphtalène	-	-
	Benzalazine	-	-
	Anhydride benzoïque	-	-
	Dibenzophénone	-	-

15 Pour les agents de modification non réactifs, il n'est pas possible de mesurer directement l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe de ces composés, mais on a déterminé l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe de mélanges de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ayant initialement un indice de réfraction  $n_D = 1,492$  et un nombre d'Abbe  $v_D = 55$  avec les divers agents non réactifs. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

	Agent de modification du nombre d'Abbe					PMMA	n	v
25	Benzalacéto- phénone	Benzalazine	Anhydride benzoïque	Dibenzo- phénone	Dibenzo- furanne	Naphtalène		
	5 g	-	-	-	-	-	100 g	1,501 45
	-	4,2 g	-	-	-	-	100 g	1,5004 45
	-	-	11 g	-	-	-	100 g	1,5034 47
	-	-	-	5 g	-	-	100 g	1,4984 47,6
	-	-	-	-	12,5 g	-	100 g	1,51 36
30	-	-	-	-	-	16,66 g	100 g	1,51 42

Comme indiqué précédemment, la matrice de l'article à gradient d'indice radial peut être constituée d'un matériau polymère transparent de bas indice et le gradient d'indice obtenu par diffusion et polymérisation dans la matrice d'un matériau polymérisable de haut

indice ou l'inverse.

Les matériaux polymères transparents de bas indice de réfraction utiles dans la présente invention, sont de préférence des polymères résultant de la polymérisation de monomères monofonctionnels tels que les alkyl(méth)acrylates et les halogénoalkyl(méth)acrylates tels que les fluoroalkyl(méth)acrylates. On recommande particulièrement les alkylméthacrylates et les fluoroalkylméthacrylates tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de butyle et le méthacrylate de trifluorométhyle.

Parmi les matériaux polymères transparents de haut indice utiles dans la présente invention, on peut citer le polystyrène et les poly(méth)acrylates d'aryle ou d'aryle halogéné, les polymères obtenus à partir de poly(méth)acrylates contenant du soufre, les (méth)acrylates de polythiols, les monomères contenant du sélénium. Les matériaux polymères transparents de haut indice recommandés sont le polystyrène, le poly(méthacrylate de benzyle) et le poly(méthacrylate de chlorobenzyle), et le polymère de bis[(2-méthacryloylthio)éthyl] sulfure.

Les polymères de haut indice préférés ont un nombre d'Abbe de 35 ou plus.

De préférence encore, la matrice est constituée d'un matériau polymère transparent de bas indice résultant de la polymérisation de monomères monofonctionnels, car l'utilisation de tels monomères facilite la diffusion des monomères précurseurs du matériau polymère du gradient d'indice.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un article transparent à gradient d'indice radial qui consiste à :

(a) réaliser un mélange d'une quantité effective d'un agent de modification de nombre d'Abbe et de monomères précurseurs d'un premier matériau polymère transparent ayant un premier indice de réfraction et un premier nombre d'Abbe, l'agent de modification du nombre d'Abbe abaissant le nombre d'Abbe du premier matériau polymère transparent d'au moins 10%;

(b) obtenir une quantité prédéterminée de monomères précurseurs

d'un second matériau polymère transparent ayant un second indice de réfraction supérieur au premier indice de réfraction et un second nombre d'Abbe;

5 (c) placer entre les parties d'un moule en deux parties, soit le produit résultant de l'étape (a), soit le produit résultant de l'étape (b);

(d) partiellement polymériser le produit disposé dans le moule pour obtenir un gel;

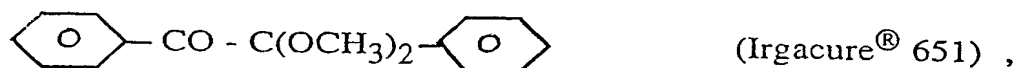
(e) faire diffuser dans le gel obtenu à l'étape (d) celui restant des produits obtenus à l'étape (a) ou (b); et

10 (f) achever la polymérisation pour obtenir l'article transparent à gradient d'indice radial.

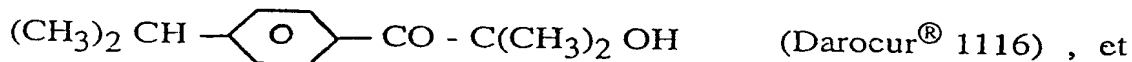
De préférence, la polymérisation partielle de l'étape (d) et la polymérisation finale de l'étape (f) sont des photopolymérisations, et au moins celui des produits de l'étape (a) ou (b) qui est gélifié à l'étape (b) comprend en outre un initiateur de photopolymérisation.

15 On peut utiliser tout photoinitiateur connu pour la photopolymérisation de monomères (méth)acrylates. Parmi les initiateurs de photopolymérisation utilisables dans le procédé de la présente invention, on peut citer :

20



25



30



Les produits des étapes (a) et (b) du procédé comprennent de préférence également un agent de réticulation dans les proportions usuelles. Parmi les agents de réticulation utiles dans la présente invention, on peut citer les monomères poly(méth)acrylates tels que le pentaérythritol triacrylate, le triméthylolpropanetriacrylate, le

tripropylèneglycoldiacrylate, le 1,6-hexanedioldiacrylate, le di(méth)acrylate d'éthylèneglycol et les di(méth)acrylates de polyéthylèneglycol.

5 De préférence, le produit de l'étape (a) du procédé, c'est-à-dire le mélange de l'agent de modification du nombre d'Abbe, des monomères précurseurs du matériau polymère de bas indice, d'un agent de réticulation et d'un initiateur de photopolymérisation, est disposé dans le moule à l'étape (c) et partiellement photopolymérisé pour former un gel. On fait alors ensuite diffuser les monomères précurseurs du  
10 matériau polymère de haut indice dans le gel avant de procéder à l'achèvement de la photopolymérisation.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois la limiter. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

15

#### Exemple 1 exemple comparatif A

On réalise un mélange photopolymérisable comprenant 90% en poids de méthacrylate de méthyle et 10% en poids de diméthacrylate  
20 de polyéthylèneglycol 400. A ce mélange, on ajoute 0,1% en poids de Darocur<sup>®</sup> 1173. A ce mélange de précurseurs de polymère bas indice, on ajoute 15% en poids de naphthalène comme agent de modification du nombre d'Abbe. Le mélange obtenu est disposé dans un moule plan en verre en deux parties et prépolymérisé pour former un gel par  
25 irradiation pendant 25 minutes au moyen d'une lampe UV Hand ( $\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$ ) disposée à 15 cm, ce qui correspond à une puissance de  $0,7 \text{ mW/cm}^2$ . Une fois le gel obtenu, on retire le joint latéral du moule et on immerge le gel contenu entre les deux parties du moule dans du méthacrylate de benzyle (précurseur du polymère haut indice). Le  
30 poly(méthacrylate de benzyle) a un indice de réfraction de 1,568 et un nombre d'Abbe de 38), et on fait diffuser le méthacrylate de benzyle dans le gel à 30°C pendant 48 heures.

On obtient le profil d'indice du produit sous forme de gel résultant au moyen de l'appareil et du procédé de déflectométrie à franges de la  
35 demande de brevet FR-95 09411 pour les longueurs d'onde  $\lambda = 543,5$

nm et  $\lambda = 632,8$  nm. Les profils mesurés sont ensuite développés sous la forme d'un polynôme ( $\Delta = N_1 \lambda r^2$ ) et on calcule  $v_{\text{GRIN}}$  "LINEAIRE" en déterminant les coefficients  $N_1$  aux longueurs d'onde  $\lambda = 480$  nm,  $\lambda = 546,1$  nm,  $\lambda = 589,3$  nm,  $\lambda = 643,8$  nm par une méthode d'approximation aux moindres carré. On détermine  $v_{\text{GRIN}}$  "THEORIQUE" à partir des indices de réfraction et nombre d'Abbe des matériaux de départ. Les indices et nombres d'ABBE des différents constituants ont été mesurés au réfractomètre aux raies F, C et D.

A titre de comparaison, (Exemple comparatif A) on réalise, comme précédemment, un produit gélifié analogue au produit ci-dessus, mais ne contenant pas de naphtalène. On détermine de façon similaire  $v_{\text{GRIN}}$  "THEORIQUE" et  $v_{\text{GRIN}}$  "LINEAIRE".

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après.

	Puissance GRIN	$v_{\text{GRIN}}$ "THEORIQUE"	$v_{\text{GRIN}}$ "LINEAIRE"
Exemple 1	- 0,25	23	25
Exemple comparatif A	- 0,33	14	17

Bien que les valeurs des nombres d'Abbe théoriques et déterminés expérimentalement soient différentes, les résultats expérimentaux conservent l'ordre de grandeur de l'augmentation du nombre d'Abbe déterminée théoriquement.

Les figures 1 et 2 représentent les variations de  $N_1$  en fonction de la longueur d'onde pour les produits de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif A, respectivement.

L'utilisation de naphtalène comme agent de modification du nombre d'Abbe accroît  $v_{\text{GRIN}}$  d'au moins 40% et par suite diminue la valeur de PAC.

L'appareil et le procédé de déflectométrie à franges utilisés pour

déterminer les profils d'indice, sont décrits dans la demande de brevet français FR 95 09411 du 2 août 1995.

Brièvement, l'appareil comprend des moyens d'éclairage d'un composant optique à mesurer par un rayonnement de front d'onde connu, des moyens de déflectométrie du rayonnement après sa réflexion ou sa transmission par le composant optique à mesurer, des moyens pour matérialiser un rayon de référence et des moyens de mesure de l'aberration transverse du rayon de référence après sa réflexion ou sa transmission par le composant optique à mesurer.

Le procédé de déflectométrie mis en oeuvre avec l'appareil consiste à éclairer un composant optique, à mesurer par un rayonnement de front d'onde connu et à analyser les franges générées dans les moyens de déflectométrie par le rayonnement réfléchi ou transmis par le composant. Ainsi, on mesure par un rayon réfléchi ou transmis par le composant la phase réduite sur les moyens de déflectométrie, on mesure l'aberration transverse du rayon et on calcule la phase absolue du rayon sur les moyens de déflectométrie à partir de la mesure de la phase réduite, en levant l'indétermination grâce à la mesure de l'aberration transverse.

On peut également utiliser pour la détermination des profils d'indice, des appareils et procédés classiques tels que décrits dans les documents FR-A-2 710 162 et EP-A-0644411.

#### Exemples 2 à 61 et exemples comparatifs B à L

On a déterminé théoriquement les nombres d'Abbe,  $v_{\text{GRIN}}$  "THEORIQUE", pour divers matériaux polymères à haut et bas indice de réfraction et divers agents de modification.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.



EXEMPLE No.	MATRICE BAS INDICE	POLYMERES HAUT INDICE			
		Polystyrène	Polybenzyl- méthacrylate	Poly(o-chlorobenzyl) méthacrylate	Polydi(éthylène sulfure) dithiométhacrylate
Exemples comparatifs B à E	Méthylméthacrylate $n = 1,49$ $v = 54$	$n = 1,592 - v = 30$ $\Delta n = 0,102$ $v_{GRIN} = 9,6$	$n = 1,565 - v = 36,5$ $\Delta n = 0,076$ $v_{GRIN} = 12$	$n = 1,5823 - v = 37$ $\Delta n = 0,0923$ $v_{GRIN} = 14$	$n = 1,62 - v = 36$ $\Delta n = 0,13$ $v_{GRIN} = 16,5$
Exemples 2 à 4	Méthylméthacrylate / naphthyl méthacrylate (80/20) $n = 1,52; v = 38,5$	$\Delta n = 0,072$ $v_{GRIN} = 11,6$	$\Delta n = 0,048$ $v_{GRIN} = 26$	$\Delta n = 0,0623$ $v_{GRIN} = 28$	
Exemples 5 à 7	Méthylméthacrylate / naphthalène (80/20) $n = 1,51; v = 40$	$\Delta n = 0,082$ $v_{GRIN} = 13$	$\Delta n = 0,055$ $v_{GRIN} = 23$		$\Delta n = 0,11$ $v_{GRIN} = 27,5$
Exemples 8 à 10	Méthylméthacrylate / N- vinylcarbazole (85/15) $n = 1,52; v = 38$	$\Delta n = 0,072$ $v_{GRIN} = 13,3$	$\Delta n = 0,045$ $v_{GRIN} = 29$		$\Delta n = 0,1$ $v_{GRIN} = 32,5$
Exemples 11 à 13	Méthylméthacrylate / N- vinylcarbazole (80/20) $n = 1,526; v = 37$	$\Delta n = 0,066$ $v_{GRIN} = 12$	$\Delta n = 0,042$ $v_{GRIN} = 37$	$\Delta n = 0,0563$ $v_{GRIN} = 37$	

EXEMPLE No.	MATRICE BAS INDICE	POLYMERES HAUT INDICE			
		Polystyrène	Polybenzyl- méthacrylate	Poly(o-chlorobenzyl) méthacrylate	Polydi(éthylène sulfure) dithiométhacrylate
Exemples 14 à 16		$n = 1,592 - v = 30$ $\Delta n = 0,077$ $v_{GRIN} = 13$	$n = 1,565 - v = 36,5$ $\Delta n = 0,05$ $v_{GRIN} = 25$	$n = 1,5823 - v = 37$	$n = 1,62 - v = 36$ $\Delta n = 0,105$ $v_{GRIN} = 29,5$
	Méthylméthacrylate/dibenzofuranne (85/15) $n = 1,515$ ; $v = 39$				
Exemples 17 à 19		$\Delta n = 0,077$ $v_{GRIN} = 11,5$	$\Delta n = 0,053$ $v_{GRIN} = 23$	$\Delta n = 0,0673$ $v_{GRIN} = 25$	
	Méthylméthacrylate / dibenzofuranne (80/20) $n = 1,515$ ; $v = 39,5$				
Exemples 20 à 22		$\Delta n = 0,915$ $v_{GRIN} = 10,6$	$\Delta n = 0,0675$ $v_{GRIN} = 16$	$\Delta n = 0,0818$ $v_{GRIN} = 18$	
	Méthylméthacrylate / benzalazine (80/20) $n = 1,5005$ ; $v = 45$				
Exemples 23 à 25		$\Delta n = 0,082$ $v_{GRIN} = 13,6$	$\Delta n = 0,055$ $v_{GRIN} = 25,5$		$\Delta n = 0,11$ $v_{GRIN} = 30$
	Méthylméthacrylate / benzalazine (90/10) $n = 1,51$ ; $v = 39$				
Exemples comparatifs F à I		$\Delta n = 0,1089$ $v_{GRIN} = 11$	$\Delta n = 0,0819$ $v_{GRIN} = 15$	$\Delta n = 0,0992$ $v_{GRIN} = 16,8$	$\Delta n = 0,1369$ $v_{GRIN} = 20$
	N-butylméthacrylate $n = 1,4831$ ; $v = 48$				

EXEMPLE No.	MATRICE BAS INDICE	POLYMERES HAUT INDICE			
		Polystyrène	Polybenzyl- méthacrylate	Poly(o-chlorobenzyl) méthacrylate	Polydi(éthylène sulfure) dithiométhacrylate
Exemples 26 à 28		$n = 1,592 - v = 30$ $\Delta n = 0,081$ $v_{GRIN} = 13,4$	$n = 1,565 - v = 36,5$ $\Delta n = 0,054$ $v_{GRIN} = 34,4$	$n = 1,5823 - v = 37$ $\Delta n = 0,0713$ $v_{GRIN} = 35$	$n = 1,62 - v = 36$
	N-butylméthacrylate/naphthyl méthacrylate (80/20) $n = 1,511; v = 37,5$				
Exemples 29 à 31		$\Delta n = 0,087$ $v_{GRIN} = 16$	$\Delta n = 0,06$ $v_{GRIN} = 26,2$		$\Delta n = 0,115$ $v_{GRIN} = 30$
	N-butylméthacrylate / naphthalène (80/20) $n = 1,505; v = 39$				
Exemples 32 à 34		$\Delta n = 0,08$ $v_{GRIN} = 17,7$	$\Delta n = 0,053$ $v_{GRIN} = 43$		$\Delta n = 0,108$ $v_{GRIN} = 40$
	N-butylméthacrylate / N-vinylcarbazole (85/15) $n = 1,512; v = 36,5$				
Exemples 35 à 37		$\Delta n = 0,072$ $v_{GRIN} = 14$	$\Delta n = 0,045$ $v_{GRIN} = 72,3$	$\Delta n = 0,0623$ $v_{GRIN} = 57$	
	N-butylméthacrylate / N-vinylcarbazole (80/20) $n = 1,52; v = 35,5$				
Exemples 38 à 40		$\Delta n = 0,091$ $v_{GRIN} = 15$	$\Delta n = 0,064$ $v_{GRIN} = 23,7$		$\Delta n = 0,119$ $v_{GRIN} = 28$
	N-butylméthacrylate / dibenzofuranne (85/15) $n = 1,501; v = 40$				

EXEMPLE No.	MATRICE BAS INDICE	POLYMERES HAUT INDICE			
		Polystyrène	Polybenzyl- méthacrylate	Poly(o-chlorobenzyl) méthacrylate	Polydi(éthylène sulfure) dithiométhacrylate
Exemples 41 à 43	N-butylméthacrylate/dibenzofuranne (80/20) $n = 1,507$ ; $v = 38,3$	$n = 1,592$ - $v = 30$ $\Delta n = 0,085$ $v_{GRIN} = 13$	$n = 1,565$ - $v = 36,5$ $\Delta n = 0,058$ $v_{GRIN} = 28,5$	$n = 1,5823$ - $v = 37$ $\Delta n = 0,0753$ $v_{GRIN} = 30$	$n = 1,62$ - $v = 36$
Exemples 44 à 46	N-butylméthacrylate / benzalazine (80/20) $n = 1,496$ ; $v = 41$	$\Delta n = 0,098$ $v_{GRIN} = 12,6$	$\Delta n = 0,069$ $v_{GRIN} = 21,7$	$\Delta n = 0,0863$ $v_{GRIN} = 23,7$	
Exemples 47 à 49	N-butylméthacrylate / benzalazine (90/10) $n = 1,501$ $v = 40$	$\Delta n = 0,091$ $v_{GRIN} = 16$	$\Delta n = 0,064$ $v_{GRIN} = 23,7$		$\Delta n = 0,119$ $v_{GRIN} = 30$
Exemples comparatifs J à L	Trifluoro éthylméthacrylate $n = 1,43$ ; $v = 65$	$\Delta n = 0,162$ $v_{GRIN} = 12,6$	$\Delta n = 0,135$ $v_{GRIN} = 15,3$		$\Delta n = 0,019$ $v_{GRIN} = 18,4$
Exemples 50 à 52	Trifluoro éthylméthacrylate/ N-vinylcarbazole (85/15) $n = 1,487$ ; $v = 37$	$\Delta n = 0,105$ $v_{GRIN} = 16,4$	$\Delta n = 0,078$ $v_{GRIN} = 37$		$\Delta n = 0,133$ $v_{GRIN} = 37$

EXEMPLE No.	MATRICE BAS INDICE	POLYMERES HAUT INDICE			
		Polystyrène	Polybenzyl- méthacrylate	Poly(o-chlorobenzyl) méthacrylate	Polydi(éthylène sulfure) dithiométhacrylate
Exemples 53 à 55		$n = 1,592 - v = 30$ $\Delta n = 0,077$ $v_{GRIN} = 14$	$n = 1,565 - v = 36,5$ $\Delta n = 0,05$ $v_{GRIN} = 23$	$n = 1,5823 - v = 37$	$n = 1,62 - v = 36$ $\Delta n = 0,105$ $v_{GRIN} = 26,5$
	Trifluoroéthylméthacrylate/ dibenzofuranne (85/15) $n = 1,477 ; v = 42$				
Exemples 56 à 58		$\Delta n = 0,116$ $v_{GRIN} = 14$	$\Delta n = 0,089$ $v_{GRIN} = 26,7$		$\Delta n = 0,144$ $v_{GRIN} = 29,5$
	Trifluoroéthylméthacrylate/ naphthalène (80/20) $n = 1,476 ; v = 40$				
Exemples 59 à 61		$\Delta n = 0,122$ $v_{GRIN} = 14$	$\Delta n = 0,095$ $v_{GRIN} = 25,2$		$\Delta n = 0,15$ $v_{GRIN} = 28,5$
	Trifluoroéthylméthacrylate / benzalazine (90/10) $n = 1,47 v = 41$				

### REVENDICATIONS

1. Article transparent à gradient d'indice de réfraction radial, comprenant une matrice en un premier matériau polymère transparent ayant un premier indice de réfraction  $n_1$  et un premier nombre d'Abbe  $v_1$ , un second matériau polymère transparent diffusé dans le premier  
5 matériau polymère pour réaliser le gradient d'indice radial et ayant un second indice de réfraction  $n_2$  différent du premier indice de réfraction et un second nombre d'Abbe  $v_2$ , caractérisé en ce qu'il comprend en outre une quantité effective d'un agent de modification du nombre d'Abbe qui abaisse d'au moins 10%, de préférence d'au moins 15%, et  
10 mieux d'au moins 20%, la valeur du nombre d'Abbe de celui du premier ou du second matériau polymère ayant l'indice de réfraction de plus faible valeur.

2. Article transparent selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de modification du nombre d'Abbe a un nombre d'Abbe  
15 inférieur ou égal à 30.

3. Article transparent selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend jusqu'à 30% en poids, de préférence 10 à 25% en poids, d'agent de modification du nombre d'Abbe par rapport au poids total du matériau polymère ayant l'indice de réfraction de plus faible  
20 valeur.

4. Article transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les agents de modification du nombre d'Abbe sont choisis parmi des monomères monofonctionnels réactifs avec des monomères précurseurs de celui des premier et  
25 second matériaux polymères transparents qui a l'indice de réfraction de plus faible valeur et des composés aromatiques non réactifs.

5. Article transparent selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les agents réactifs de modification du nombre d'Abbe sont choisis parmi le chlorobenzhydrylméthacrylate, le pentachlorophényl-  
30 méthacrylate, l'o-chlorostyrène, le p-divinylbenzène, le N-vinylphthalimide, le 2-naphtylméthacrylate, le 1-naphtylcarbinylnéthacrylate, le fluoronylméthacrylate, le vinylthiophène, le 1-naphtylméthacrylate, le diméthacrylate de plomb, le vinylnaphtalène et le N-

vinylcarbazole.

5 6. Article transparent selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les agents non-réactifs de modification du nombre d'Abbe sont choisis parmi le dibenzofuranne, la benzalacétophénone, le naphthalène, la benzalazine, l'anhydride benzoïque et la dibenzophénone.

7. Article transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent de modification du nombre d'Abbe a un indice de réfraction d'environ 1,6.

10 8. Article transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier matériau polymère transparent est le matériau ayant l'indice de réfraction de plus faible valeur.

15 9. Article transparent selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le second matériau polymère transparent est le matériau ayant l'indice de réfraction de plus faible valeur.

10. Article transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère transparent d'indice de réfraction de plus faible valeur est un poly(méth)acrylate d'alkyle ou d'halogénoalkyle.

20 11. Article transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère transparent d'indice de réfraction de plus haute valeur est le polystyrène, un poly(méth)acrylate d'aryle ou un poly(méth)acrylate d'aryle halogéné.

25 12. Procédé de fabrication d'un article transparent à gradient d'indice radial, caractérisé en ce qu'il consiste à :

30 (a) réaliser un mélange d'une quantité effective d'un agent de modification du nombre d'Abbe et de monomères précurseurs d'un premier matériau polymère transparent ayant un premier indice de réfraction et un premier nombre d'Abbe, l'agent de modification du nombre d'Abbe abaissant le nombre d'Abbe du premier matériau polymère transparent d'au moins 10%;

35 (b) obtenir une quantité prédéterminée de monomères précurseurs d'un second matériau polymère transparent ayant un second indice de réfraction supérieur au premier indice de réfraction et un second nombre d'Abbe;

(c) placer entre les parties d'un moule en deux parties, soit le produit résultant de l'étape (a), soit le produit résultant de l'étape (b);

(d) partiellement polymériser le produit disposé dans le moule pour obtenir un gel;

5 (e) faire diffuser dans le gel obtenu à l'étape (d) celui restant des produits obtenus à l'étape (a) ou (b); et

(f) achever la polymérisation pour obtenir l'article transparent à gradient d'indice radial.

10 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les polymérisations des étapes (d) et (f) sont des photopolymérisations et en ce qu'au moins le mélange obtenu à l'étape (a) comprend un initiateur de photopolymérisation.

15 14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'au moins le mélange obtenu à l'étape (a) comprend en outre un agent de réticulation.

15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que le mélange de l'étape (a) est disposé entre les deux parties du moule.

20 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que la quantité d'agent de modification du nombre d'Abbe représente jusqu'à 30%, de préférence 10 à 25% en poids, par rapport au poids des monomères précurseurs du premier matériau polymère transparent.

25 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que les monomères précurseurs du premier matériau polymère transparent sont choisis parmi les (méth) acrylates d'alkyle et d'halogénoalkyle.

30 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que les monomères précurseurs du second matériau polymère transparent sont choisis parmi : le styrène, les (méth)acrylates d'aryle et les (méth)acrylates d'aryle halogéné.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que l'agent de modification du nombre d'Abbe a un nombre d'Abbe égal ou inférieur à 30.

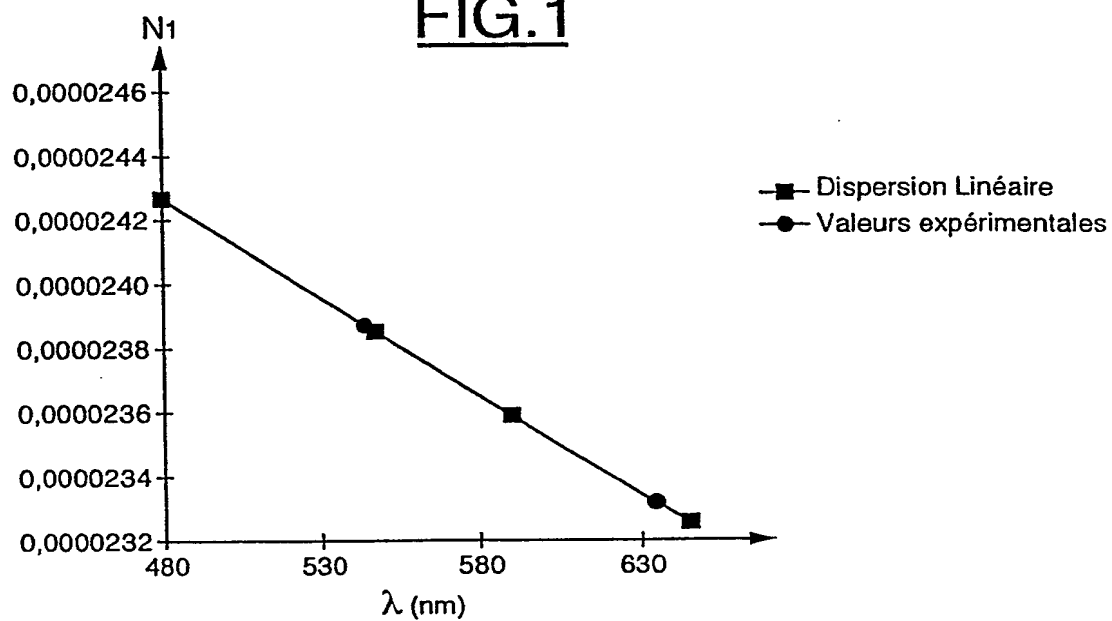
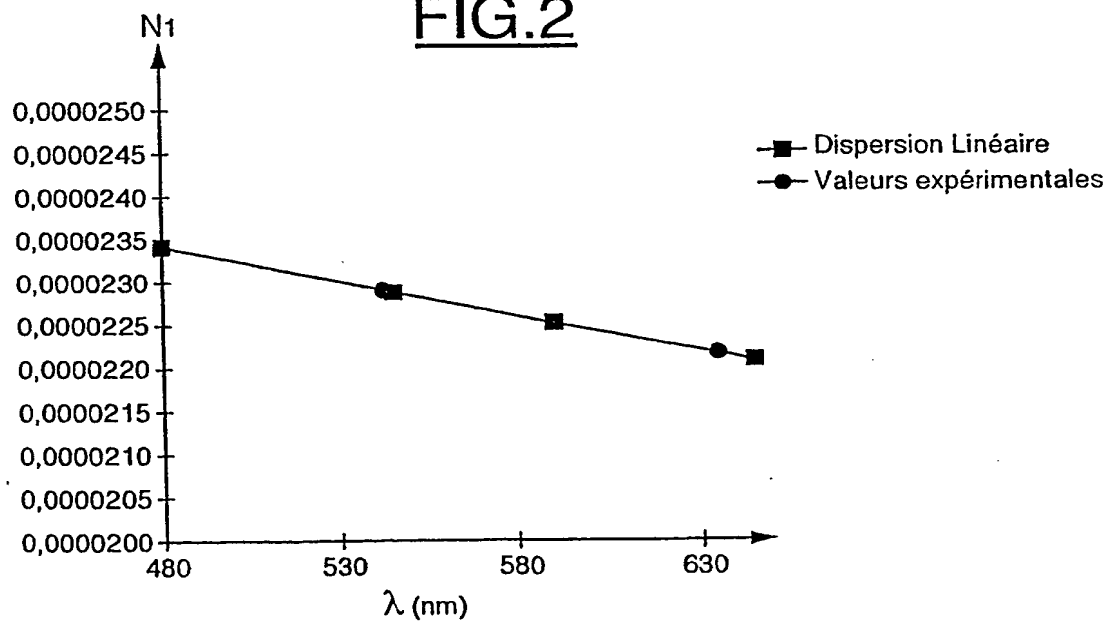
35 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 19,



5 caractérisé en ce que l'agent de modification du nombre d'Abbe est  
choisi parmi le chlorobenzhydrylméthacrylate, le pentachlorophényl-  
méthacrylate, l'o-chlorostyrène, le p-divinylbenzène, le N-vinyl-  
phtalimide, le 2-naphtylméthacrylate, le 1-naphtylcarbinylmétha-  
crylate, le fluoronylméthacrylate, le vinylthiophène, le 1-naphtyl-  
méthacrylate, le diméthacrylate de plomb, le vinylnaphtalène et le N-  
vinylcarbazole.

10 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 19,  
caractérisé en ce que l'agent de modification du nombre d'Abbe est  
choisi parmi le dibenzofuranne, la benzalacétophénone, le naphtalène,  
la benzalazine, l'anhydride benzoïque et la dibenzophénone.

1/1

FIG.1FIG.2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. tional Application No  
PCT/FR 98/00621

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 B29D11/00 G02B1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29D G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 022 855 A (HAMBLEN DAVID P) 10 May 1977 see claims 1-14 see column 6, line 40 - line 55 ---	1
A	GB 1 362 757 A (EASTMAN KODAK CO) 7 August 1974 see claims 1-48 see page 2, line 118 - page 3, line 60 see page 4, line 98 - page 11; table 2 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 039 (M-559), 5 February 1987 & JP 61 206631 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD; OTHERS: 01), 12 September 1986, see abstract --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

**Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 1998

Date of mailing of the international search report

23/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00621

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 330 (M-442), 25 December 1985 & JP 60 162611 A (NIHON ITA GLASS KK;OTHERS: 01), 24 August 1985, see abstract ---	1
A	EP 0 130 838 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD ;OHTSUKA YASUJI (JP)) 9 January 1985 see claims 1-18 see page 49, paragraph 2 - page 52, paragraph 1 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00621

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4022855	A	10-05-1977	NONE	
GB 1362757	A	07-08-1974	BE 782159 A	31-07-1972
			CA 964505 A	18-03-1975
			DE 2218782 A	02-11-1972
			FR 2133709 A	01-12-1972
			NL 7205284 A	23-10-1972
			US 3816160 A	11-06-1974
			US 3718383 A	27-02-1973
EP 0130838	A	09-01-1985	JP 1886414 C	22-11-1994
			JP 6014126 B	23-02-1994
			JP 60212707 A	25-10-1985
			JP 1840213 C	25-04-1994
			JP 60012507 A	22-01-1985
			JP 1840214 C	25-04-1994
			JP 60012508 A	22-01-1985
			JP 1635183 C	20-01-1992
			JP 2059961 B	14-12-1990
			JP 60012509 A	22-01-1985
			JP 1898160 C	23-01-1995
			JP 6021885 B	23-03-1994
			JP 60012510 A	22-01-1985
			JP 1886409 C	22-11-1994
			JP 6014124 B	23-02-1994
			JP 60073502 A	25-04-1985
			JP 1898161 C	23-01-1995
			JP 6021886 B	23-03-1994
			JP 60080802 A	08-05-1985
			DE 3466660 A	12-11-1987
			US 4587065 A	06-05-1986
			US 4689000 A	25-08-1987

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No

PCT/FR 98/00621

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 B29D11/00 G02B1/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B29D G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 022 855 A (HAMBLIN DAVID P) 10 mai 1977 voir revendications 1-14 voir colonne 6, ligne 40 - ligne 55 ---	1
A	GB 1 362 757 A (EASTMAN KODAK CO) 7 août 1974 voir revendications 1-48 voir page 2, ligne 118 - page 3, ligne 60 voir page 4, ligne 98 - page 11; tableau 2 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 039 (M-559), 5 février 1987 & JP 61 206631 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD; OTHERS: 01), 12 septembre 1986, voir abrégé --- -/--	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente, pour une personne du métier

"S" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 juillet 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/07/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No

PCT/FR 98/00621

**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 330 (M-442), 25 décembre 1985 & JP 60 162611 A (NIHON ITA GLASS KK; OTHERS: 01), 24 août 1985, voir abrégé ---	1
A	EP 0 130 838 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD : OHTSUKA YASUJI (JP)) 9 janvier 1985 voir revendications 1-18 voir page 49, alinéa 2 - page 52, alinéa 1 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De, Je Internationale No

PCT/FR 98/00621

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4022855 A	10-05-1977	AUCUN	
GB 1362757 A	07-08-1974	BE 782159 A CA 964505 A DE 2218782 A FR 2133709 A NL 7205284 A US 3816160 A US 3718383 A	31-07-1972 18-03-1975 02-11-1972 01-12-1972 23-10-1972 11-06-1974 27-02-1973
EP 0130838 A	09-01-1985	JP 1886414 C JP 6014126 B JP 60212707 A JP 1840213 C JP 60012507 A JP 1840214 C JP 60012508 A JP 1635183 C JP 2059961 B JP 60012509 A JP 1898160 C JP 6021885 B JP 60012510 A JP 1886409 C JP 6014124 B JP 60073502 A JP 1898161 C JP 6021886 B JP 60080802 A DE 3466660 A US 4587065 A US 4689000 A	22-11-1994 23-02-1994 25-10-1985 25-04-1994 22-01-1985 25-04-1994 22-01-1985 20-01-1992 14-12-1990 22-01-1985 23-01-1995 23-03-1994 22-01-1985 22-11-1994 23-02-1994 25-04-1985 23-01-1995 23-03-1994 08-05-1985 12-11-1987 06-05-1986 25-08-1987